

SINTESIS SILIKA MCM-41 DAN UJI KAPASITAS ADSORPSI TERHADAP METILEN BIRU

SYNTHESIS OF SILICA MCM-4 AND ITS ADSORPTION CAPACITY FOR METHYLENE BLUE

Mustofa Ahda, Sutarno*, Eko Sri Kunarti*

***Fakultas Farmasi Universitas Ahmad Dahlan
Jln. Prof. Dr. Supomo Yogyakarta, Telp. (0274) 379418
Email : mustofa_ahda@yahoo.com***

Abstrak

Telah disintesis MCM-41 dengan variasi waktu hidrotermal 18, 24, 36, 48 jam menggunakan agen pengarah struktur cetiltrimetilammonium bromida (CTAB). Hasil penelitian menunjukkan bahwa waktu hidrotermal mempengaruhi intensitas dan indeks bidang (a_0). Sintesis MCM-41 dengan waktu hidrotermal 24 jam menghasilkan intensitas tertinggi yang menunjukkan bahwa MCM-41 memiliki kristalinitas terbaik. sedangkan uji kapasitas MCM-41 tersebut memiliki kemampuan adsorpsi terhadap metilen biru sebesar 37,037 mg/g.

Kata kunci : MCM-41, Kapasitas Adsorpsi, Metilen Biru

*)Fakultas MIPA KIMIA Universitas Gadjah Mada

Abstract

Synthesis of MCM-41 with hydrothermal time variation 18, 24, 36, 48 hours using templating agent cetyltrimetilammonium bromide (CTAB) has been done. The results showed that the time of hydrothermal influence the intensity and the index field (a_0). Synthesis of MCM-41 with a time of hydrothermal 24 hours produce the highest intensity which indicates that MCM-41 has the best crystallinity. While testing the adsorption capacity of MCM-41 has 37,037 mg/g for adsorption of the methylene blue.

Key words : MCM-41, Adsorption Capacity, Methylene Blue

PENDAHULUAN

Pengembangan dan pemanfaatan nanoteknologi pada akhir-akhir ini berkembang pesat. Perkembangan nanoteknologi meliputi pada model, sintesis, karakterisasi dan aplikasi material serta alat pada skala nano. Pengembangan nanoteknologi yang mengarah pada masalah kedokteran atau kesehatan yang dinamakan sebagai “*nanomedicine*”. Salah satu pemanfaatan dan pengembangan nanoteknologi dalam bidang farmasi ialah memanfaatkan nanomaterial sebagai “*solid support*” suatu obat.

Salah satu material yang dapat digunakan ialah Mobil Composition of Matter No. 41 (MCM-41). Hal ini karena MCM-41 merupakan material yang memiliki susunan pori heksagonal yang teratur dan susunan matriks silikanya seperti sarang lebah (Kim, dkk., 1995). Ukuran pori heksagonal pada MCM-41 ini menjadikan material tersebut dapat melakukan proses adsorpsi terhadap suatu obat. Proses teradsorpsinya obat dalam pori-pori MCM-41 ini menjadikan dasar bahwa MCM-41 dapat digunakan sebagai *solid support*. Terjadinya proses

adsorpsi obat dalam pori MCM-41 sering juga dikenal dengan enkapsulasi obat. Proses enkapsulasi obat pada nanomaterial MCM-41 sehingga dapat digunakan dalam dunia kesehatan. Menurut Regi (2012) menyatakan bahwa material silica mesopori sangat potensial dalam *nanomedicine*. Pemanfaatan MCM-41 dalam dunia kedokteran dikarenakan nanopartikel MCM-41 memiliki sitotoksik yang rendah (Patil, dkk., 2011)

Penelitian ini memfokuskan pada proses sintesis MCM-41 dan uji kemampuan adsorpsinya. Pembentukan MCM-41 menggunakan surfaktan cetyl trimetil ammonium bromida (CTAB) sebagai pengarah struktur kerangka MCM-41. MCM-41 disintesis dengan variasi waktu hidrotermal. Xu dkk. (1998) dan Mokaya (2001) menyatakan bahwa morfologi MCM-41 sangat dipengaruhi oleh waktu hidrotermal. Sedangkan proses uji kemampuan adsorpsi MCM-41 sebagai landasan aplikasi lebih lanjut dalam proses enkapsulasi obat. Penentuan kemampuan adsorpsi MCM-41 dengan menentukan kapasitas adsorpsinya.

Penelitian kali ini untuk menguji kapasitas adsorpsi MCM-41 menggunakan obyek metilen biru karena memiliki molekul yang relatif besar. sehingga nantinya dapat menjadikan gambaran umum untuk proses enkapsulasi terhadap obat yang memiliki struktur besar.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi: natrium silikat $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (27% SiO_2 , Merck), cetil trimetil ammonium bromida (CTAB, Merck), CH_3COOH (Merck), akuades, dan metilen biru (Cl. 52015, Merck).

Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah beaker plastik, kaca arloji, erlenmeyer, penyaring Buchner, pipet tetes, labu ukur, pipet ukur dan termometer, sertadidukung oleh peralatan seperti neraca analitik (Mettler AE 160), pengaduk magnetik, furnace (Fischer Scientific 655 K), desikator, autoklaf, tabung sentrifugasi, sentrifugasi, difraktometer sinar-X (Simadzu XRD 6000), *surface area analyzer* (Quantachrome NovaWin2 version 2.2), spektrofotometer UV-visibel (Hittachi U-2010).

Jalannya Penelitian

1. Sintesis silika MCM-41

MCM-41 disintesis dengan komposisi molar campuran 1 SiO_2 : 0,25

CTAB : 0,29 Na_2O : 50 H_2O . Sebanyak 2,277 g CTAB dilarutkan dalam 18,882 g aquades selama 30 menit pada temperatur 60°C dan didinginkan. Setelah itu ditambahkan 7,512 g larutan Na_2SiO_3 tetes demi tetes dan dilakukan pemanasan pada temperatur 60°C selama 1 jam dengan diaduk sampai homogen dan didinginkan kembali. Kemudian pH campuran diatur pada pH 10 dengan menambahkan asam asetat 1 M dan dilakukan pengadukan selama 2 jam. Campuran dimasukkan dalam autoklaf dan dipanaskan pada temperatur 100°C , dengan variasi waktu hidrotermalnya selama 12, 24, 48 dan 88 jam. pH akhir campuran menunjukkan kenaikan sampai pH 11. Campuran disaring dan dicuci dengan akuades sampai netral kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 100°C semalam. Kemudian MCM-41 dikalsinasi pada temperatur 550°C selama 5 jam. Hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X, spektrometer inframerah dan *surface area analyzer*.

2. Uji Kapasitas Adsorpsi MCM-41

Sebanyak 0,0205 g material MCM-41 dimasukkan ke dalam erlenmeyer yang berisi 20 mL larutan metilen biru dengan variasi konsentrasi antara 10-90 ppm untuk MCM-41. Proses adsorpsi ini dilakukan tanpa adanya pengaturan pH adsorbat. Campuran kemudian diaduk selama 120 menit. Kemudian padatan adsorben dipisahkan dari larutan dengan disentrifugasi pada 7000 rpm selama 10 menit. Setelah dipisahkan kemudian larutan metilen biru dianalisis dengan menggunakan spektrometer UV-visibel

(Hitachi, U2010) pada panjang gelombang 664 nm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Sintesis MCM-41

Proses sintesis material mesopori MCM-41 sangat dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti rasio silika/surfaktan, pH, temperatur dan jumlah pelarut. MCM-41 disintesis dalam kondisi basa dengan komposisi molar $\text{SiO}_2 : 0,25 \text{ CTMABr} : 0,25 \text{ Na}_2\text{O} : 50 \text{ H}_2\text{O}$ dengan pH sekitar 10. Pengaturan pH dilakukan karena pH mempengaruhi anion silika dalam membentuk MCM-41. Sekitar $\text{pH} = 10$, pada konsentrasi surfaktan tinggi maka spesies anion silika dalam bentuk oligomernya $[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4]^{4-}$ dan $[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_6]^{2-}$ bukan dalam bentuk monomernya yaitu $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ dan $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$. Oleh karena itu pengaturan pH sangat mempengaruhi hasil sintesis MCM-41. Hal ini sesuai penelitian Ryoo dan Kim (1995) yang menjelaskan bahwa pembentukan MCM-41 sangat sensitif terhadap pH dan hasil MCM-41 terkalsinasi dengan pengaturan pH memiliki pola difraksi sinar-X lebih baik dibandingkan MCM-41 tanpa pengaturan pH. Selain itu, Ryoo dan Jun (1997) telah melakukan pengujian hidrotermal pada MCM-41, dan hasil menunjukkan bahwa stabilitas hidrotermal material dengan pengaturan $\text{pH} = 10,2$ lebih baik dibandingkan dengan tanpa pengaturan pH.

Pengaturan pH dalam penelitian ini dilakukan dengan menggunakan asam asetat 1M. Asam asetat digunakan

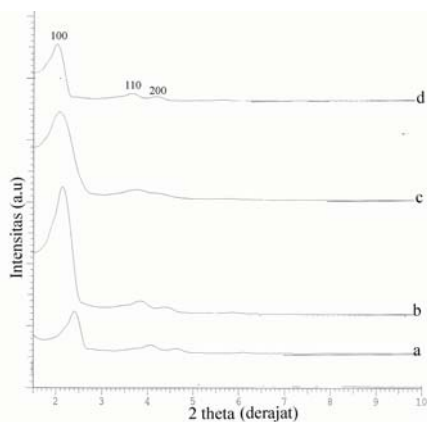
sebagai pangatur pH sintesis ini dikarenakan asam asetat memiliki keunggulan sehingga MCM-41 yang dihasilkan memiliki stabilitas termal yang lebih baik. Hal ini didasarkan penelitian yang dilakukan oleh Mody dkk. (2008) bahwa hasil kristalinitas MCM-41 setelah kalsinasi pada 848 K dengan menggunakan asam sulfat lebih tinggi daripada menggunakan asam asetat, akan tetapi penggunaan asam asetat mampu menghasilkan stabilitas termal dan keteraturan yang lebih baik dibandingkan menggunakan asam sulfat.

Selain pH, temperatur juga menjadi hal yang penting dalam mempengaruhi sintesis MCM-41. Hal ini dikarenakan MCM-41 dalam proses kristalisasi sangat tergantung pada temperatur. Pengaruh temperatur terhadap sintesis material mesopori MCM-41 dapat berupa kenaikan temperaturnya atau lama waktu kontak pemanasan selama proses sintesis. Penelitian yang dilakukan Corma dkk. (1997) menyimpulkan bahwa peningkatan temperatur kristalisasi dapat meningkatkan laju perbesaran (*Swelling Rate*), dimana pada temperatur kristalisasi 175°C selama 14 jam menghasilkan MCM-41 dengan unit sel (a_0) sebesar 70 \AA yang lebih besar dari pada yang diperoleh dengan temperatur kristalisasi 135°C selama 50 hari yang menghasilkan unit sel (a_0) sebesar $64,4 \text{ \AA}$.

Hasil sintesis MCM-41 pada penelitian ini memiliki kristalinitas yang tinggi dan tingkat keteraturan yang baik. Kristalinitas MCM-41 ditandai dengan munculnya puncak utama pada bidang $[100]$ didaerah 2θ sekitar 24°C dengan intensitas yang tinggi dan keteraturan

struktur heksagonal dari kristalin MCM-41 didukung dengan munculnya puncak-puncak lain sekitar 2θ pada daerah $4-5^\circ$ yang menunjukkan indeks bidang [110] dan [200] (Gambar 1).

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa pengaruh lama waktu hidrotermal ternyata mampu menyebabkan hasil kristalinitas MCM-41 berubah. MCM-41 yang disintesis dengan waktu hidrotermal selama 18 jam dan 24 jam mengalami kenaikan intensitas dengan kenaikan waktu hidrotermal. Hal ini karena dengan bertambahnya waktu hidrotermal maka akan mengalami proses kristalisasi lebih lanjut sehingga membentuk material dengan kristalinitas yang lebih baik. Akan tetapi semakin lama waktu hidrotermal (> 24 jam) mampu menyebabkan terjadinya penurunan intensitas MCM-41 yang dihasilkan sehingga menyebabkan penurunan kristalinitasnya (Gambar 1).



Gambar 1. Pola difraksi sinar-X pada MCM-41 yang disintesis dengan variasi waktu hidrotermal: a) 18 jam, b) 24 jam, c) 48 jam dan d) 88 jam

Besarnya penurunan MCM-41 yang disintesis dengan waktu hidrotermal 48 jam menghasilkan kristalinitas relatif lebih dari 50% dibandingkan dengan nilai intensitas tertinggi, akan tetapi dengan waktu hidrotermal 88 jam menghasilkan kristalinitas relatif menjadi dibawah 50% (Tabel I). Fenomena ini dikarenakan adanya proses penataan struktur lebih lanjut bahkan dapat dimungkinkan dapat terjadinya transformasi lebih lanjut membentuk material lain seperti MCM-48 dan MCM-50. Hal ini sesuai dengan penelitian Mokaya (2001) yang menyatakan bahwa memperpanjang waktu kristalisasi pada sintesis MCM-41 secara hidrotermal, menyebabkan terjadinya tahapan transformasi dari partikel bentuk bola ke batang dan akhirnya ke bentuk tali dan proses transformasi ini merupakan induksi hidrotermal dan pengaruh dari waktu kristalisasi, disertai dengan pembentukan dinding pori silika yang sangat tebal dan kondensasi yang tinggi. Xu dkk. (1998) juga menyimpulkan bahwa proses transformasi melalui rangkaian fase heksagonal berubah ke fase satu lamelar kemudian berubah ke fase kubus kemudian berubah ke fase dua lamelar.

Hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa waktu hidrotermal dalam sintesis MCM-41 juga mempengaruhi parameter unit sel (a_0). Semakin lama waktu hidrotermal menyebabkan parameter unit sel (a_0) yang dihasilkan pun meningkat. Variasi waktu hidrotermal dari 18 jam sampai 88 jam mampu menyebabkan terjadinya peningkatan parameter unit sel (a_0) sebesar $42,2 \text{ \AA}$ sampai $47,6 \text{ \AA}$.

Tabel I. Pengaruh waktu hidrotermal terhadap karakter MCM-41

Waktu Hidrotermal (Jam)	Parameter			
	Intensitas	d ₁₀₀	Kristalinitas Relatif (%)	Unit Sel, a ₀ (Å)
18	1455	36,513	34,4	42,2
24	4226	39,692	100	45,8
48	2596	39,913	61,4	46,1
88	1871	41,700	44,3	47,6

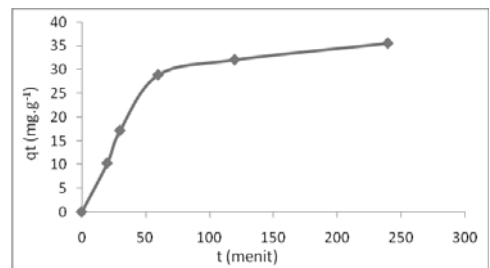
keterangan: a₀= unit sel pori dihitung dengan persamaan $\frac{2d}{\sqrt{3}}$

MCM-41 yang disintesis dengan waktu hidrotermal 24 jam merupakan material dengan intensitas relatif 100% menandakan puncak pada d₁₀₀ yang merupakan indikasi keteraturan pori-pori heksagonalnya merupakan yang tertinggi dengan yang lainnya.

a. Uji Kapasitas Adsorpsi MCM-41

Model adsorpsi isoterm perlu dilakukan untuk menentukan proses adsorben melakukan adsorpsi terhadap adsorbat. Penentuan model adsorpsi ini sangat penting karena untuk menggambarkan proses terjadinya adsorpsi. Model adsorpsi isoterm yang banyak digunakan ialah model Langmuir dan model Freundlich. Model adsorpsi isoterm Langmuir merupakan suatu proses adsorpsi satu lapis (*monolayer*) artinya jumlah situs aktif yang ada dalam adsorben mengadsorpsi adsorbat dengan jumlah yang sama, sedangkan model adsorpsi isoterm Freundlich menggambarkan suatu proses adsorpsi *multilayer* sehingga lebih berinteraksi secara fisisorpsi. MCM-41 yang

disintesis dengan waktu hidrotermal 24 jam memiliki kemampuan adsorpsi terhadap metilen biru seperti gambar 2.



Gambar 2. Grafik Kapasitas adsorpsi MCM-41 terhadap Metilen Biru

Kapasitas adsorpsi MCM-41 dapat diperoleh dengan terlebih dulu menentukan jenis dari proses adsorpsinya mengikuti model Freundlich atau model Langmuir. Hasil penelitian ini mengindikasikan bahwa proses adsorpsi metilen biru terjadi pada MCM-41 secara monolayer pada permukaan MCM-41. Hal ini terlihat

Tabel II. Konstanta adsorpsi isoterm Langmuir dan Freundlich untuk metilen biru

Material	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	$1/n$	K_F (mg/g)	R^2
MCM-41	37,037	1,077	0,996	0,237	17,274	0,936

dengan harga R^2 yang dihasilkan oleh persamaan isoterm Langmuir lebih mendekati satu yang mengindikasikan bahwa hubungannya cenderung linier (Tabel II).

Tabel II. Memperlihatkan bahwa kemampuan adsorpsi maksimal MCM-41 terhadap metilen biru sebesar 37,037 mg/g. Nilai ini menunjukkan kapasitas adsorpsi MCM-41 terhadap metilen biru.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Berdasarkan penelitian ini dapat disimpulkan bahwa MCM-41 yang disintesis dengan waktu hidrotermal 24 jam memiliki intensitas yang paling tinggi dimana hal ini juga menunjukkan bahwa MCM-41 tersebut memiliki kristalinitas yang lebih baik dan kapasitas adsorpsi MCM-41 terhadap metilen biru sebesar 37,037 mg/g.

Saran

Penggunaan MCM-41 sebagai *delivery system* pada obat maka perlu dilakukan kajian proses adsorpsi pada obyek obat. Selain itu juga perlu kajian dissolusi/pelepasan obat pada material

MCM-41 dan bahkan uji in vitro atau bahkan in vivo.

DAFTAR PUSTAKA

Corma, Kan ,Navarro, Pariente, Rey, 1997, Synthesis of MCM-41 with Different Pore Diameters without Addition of Auxiliary Organics, *Chem. Mater.*, 9, 2123-2126.

Kim, Kwak, Jun, Ryoo, 1995, Ion Exchange and Thermal Stability of MCM-41, *J. Phys. Chem.*, 99 (45), 16742-16747.

Mody, Kannan, Bajaj,, Manu, Jasra, 2008, A simple room temperature synthesis of MCM-41 with enhanced thermal and hydrothermal stability, *J. Porous Mater.*, 15:571–579.

Mokaya, 2001, Hydrothermally-induced Morphological Transformation of Mesoporous MCM-41 Silica, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 44-45, 119-127.

Patil, Chirmade, Trivedi,Lamprou, Urquhart,Douroumis, 2011, Encapsulation of Water Insoluble Drugs in Mesoporous Silica Nanoparticles using Supercritical Carbon Dioxide, *J. Nanomedic Nanotechnol*, 2:3.

- Regi, 2012, Mesoporous Silica Nanoparticles: Their Projection in Nanomedicine, ISRN Materials Science.
- Ryoo and Jun, 1997, Improvement of Hydrothermal stability of MCM-41 using salt effects during the crystallization process, *J. Phys. Chem. B*, 101, 317-320.
- Ryoo and Kim, 1995, Structural Order in MCM-41 Controlled by Shifting Silicate Polymerization Equilibrium, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 711-712.
- Xu, Luan,, He, Zhou, Kevan, 1998, A Reliable Synthesis of Cubic Mesoporous MCM 48 Molecular Sieve, *Chem. Mater.*, 10, 3690-3698.